

FRE/10/FEB/2006 13:11

FAX Nr.: 069-7165-2331

WO 2005/021632

PCT/EP2004/009324

Verfahren zur Herstellung von gecoateten, feinteiligen, anorganischen Festkörpern und deren Verwendung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von gecoateten, feinteiligen,
5 anorganischen Festkörpern sowie deren Anwendung.

Anorganische Festkörper (z.B. anorganische Pigmente oder Füllstoffe) werden
unter anderem als funktionelle Additive in Form von Pulvern oder Dispersionen in
synthetische Polymere, Lacke, Farben (z.B. Druckfarben und
Pulverlackbeschichtungen), Fasern, Papier (z.B. Laminatpapier), Klebstoffe,
10 Keramik (z.B. Elektro- und Magnetkeramik), Emaille, Adsorptionsmittel,
Ionenaustauscher, Schleif- und Poliermittel, Kühlschmierstoffe und
Kuschmierstoffkonzentrate, Feuerfestprodukte, Hartbetonstoffe, Katalysatoren,
Medizinische Erzeugnisse und Kosmetika (z.B. Puder, Salben, Zahnpasta)
eingearbeitet. Damit die anorganischen Festkörper in diesen Anwendungsfeldern
15 ihre gewünschten Eigenschaften entfalten können, wird eine sehr gute und
gleichmäßige Verteilung der feinteiligen anorganischen Festkörper in dem
jeweiligen System angestrebt. Insbesondere bei der Einarbeitung in Polymere
sowie Lack und Farben ist eine solche gleichmäßige Verteilung unerlässlich.
Aber auch in anderen Anwendungsfeldern ist das Vorliegen der anorganischen
20 Festkörper in hochdisperser Form gewünscht. Dabei sollen die
Festkörperteilchen möglichst nicht agglomeriert, sondern monodispers vorliegen.

Um die Verarbeitungseigenschaften der feinteiligen anorganischen Festkörper zu
verbessern, wurde in der DE 198 39 856 A1 vorgeschlagen, diese in eine Matrix
aus einem organischen Trägermaterial einzubetten. Das dabei entstehende
25 pulverförmige Zwischenprodukt besteht aus einzelnen $< 1 \mu\text{m}$ großen Teilchen.
Solch ein Teilchen wiederum enthält mehrere einzelne anorganische Festkörper-
partikel, die in die organische Matrix eingebettet sind. Von Nachteil dieser
Additive ist der relativ hohe Gehalt an organischem Trägermaterial und das für
die Herstellung dieser Additive relativ aufwendige Verfahren.

BESTÄTIGUNGSKOPIE

WO 2005/021632

PCT/EP2004/009324

- 2 -

In der DE 100 05 685 A1 wird vorgeschlagen, feinteiliges Bariumsulfat mit einer organischen Substanz zu belegen wobei jedes einzelne Bariumsulfateilchen mit einer Schicht aus organischer Substanz gecoatet wird. Dabei kann der Filterkuchen aus Bariumsulfat zu einer Paste verarbeitet werden, zu der die organische Substanz gemischt wird. Anschließend wird das Gemisch getrocknet. Eine Verfahrensvariante sieht vor, den Filterkuchen aus Bariumsulfat zu trocknen und anschließend die organische Substanz zuzugeben. Beide Verfahren haben zum Nachteil, dass die Verteilung der organischen Substanz auf den Bariumsulfatpartikeln ungleichmäßig ist. In einer weiteren Verfahrensvariante wird vorgeschlagen, den Filterkuchen aus Bariumsulfat wieder in Wasser zu suspendieren, die organische Substanz zuzugeben und dann zu trocknen. Dieses Verfahren führt zwar zu einer besseren Verteilung der organischen Substanz auf den Bariumsulfatpartikeln, nachteilig ist allerdings die relativ hohe Wassermenge, die zur Herstellung der Suspension benötigt wird und die anschließend wieder entfernt werden muss.

In der Offenlegungsschrift DE 19907703 A1 wird die Herstellung von Suspensionen feinpartikulärer oxidischer Verbindungen ausgehend aus Pulvern und Pasten vorgeschlagen. Dabei werden Agglomerate von Metalloxiden und oxidischen Verbindungen in einer Rührwerkskugelmühle in Gegenwart bestimmter Dispergiermittel nasszerkleinert. Die so hergestellten Suspensionen zeigen aufgrund des stattgefundenen Nasszerkleinerungsprozesses und der dabei erfolgten Modifizierung der Partikeloberflächen mittlere Sekundär-Partikeldurchmesser unter 0,1 µm. Ein großer Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, dass die eingesetzten Ausgangsstoffe als Pulver oder Paste viele Agglomerate und Aggregate enthalten und somit durch hohen Energieeintrag und aufwendige Nassmahlung in Gegenwart von organischer Additiven wieder zerkleinert werden müssen.

Aufgabe der Erfindung ist es, die Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und ein Verfahren bereitzustellen, mit dem sich feinteilige, anorganischen Festkörper in einfacher und wirtschaftlicher Weise mit organischen Substanzen

WO 2005/021632

PCT/EP2004/009324

- 3 -

modifizieren lassen und die so modifizierten, feinteiligen, anorganischen Festkörper in Form einer Suspension oder Paste oder als Pulver vorliegen und sich problemlos als Additive in verschiedenen Systemen (z.B.: Polymere, Lacke, Farben, Papier, Keramik, Katalysatoren, Medizinische Erzeugnisse oder kosmetische Produkte) einarbeiten lassen. Insbesondere soll die organische Substanz gleichmäßig über die Oberfläche der anorganischen Festkörper verteilt sein, damit einzelne Partikel nicht in agglomeriertem bzw. aggregiertem Zustand vorliegen.

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von feinteiligen, anorganischen Festkörpern durch Fällung der feinteiligen anorganischen Festkörper aus Lösung, wobei die Oberfläche der anorganischen Festkörperpartikel mit mindestens einem Additiv belegt (gecoatet) wird, wobei das oder die Additiv(e) ein Dispergiermittel oder Deflockulationsmittel enthält, wobei der Anteil der Additive insgesamt maximal 80 Gew.-%, bevorzugt maximal 40 Gew.-%, bzw. 30 Gew.-% und besonders bevorzugt maximal 15 Gew.-% der gecoateten Festkörper beträgt, und wobei das oder die Additiv(e) zu der oder zu den Ausgangslösungen gegeben wird.

Die Fällung kann z.B. durch Zusammengeben von mindestens zwei Ausgangslösungen durchgeführt werden. Die Fällung kann auch durch Gaseinleitung in eine Ausgangslösung oder durch eine sogenannte Hydrothermalbehandlung einer Ausgangslösung durchgeführt werden. Als Hydrothermalbehandlung wird das Erhitzen einer wässrigen Lösung, bzw. Suspension oder Dispersion in einem geschlossenen Behälter, gegebenenfalls unter Druck, bezeichnet (vgl. auch Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, 1978, Band 15, S.117 ff: K.Recker, Einkristallzüchtung).

Bevorzugt werden als feinteilige, anorganische Festkörper Vertreter aus folgenden Stoffgruppen eingesetzt :

- Metalloxide und/oder Metallhydroxide wie z.B. Titandioxid, Titanoxyhydrat, Zinkoxid/-hydroxid, Eisenoxide/-hydroxide, Magnesiumoxid/-hydroxid,

WO 2005/021632

PCT/EP2004/009324

- 4 -

Siliziumdioxid/-hydroxid, Aluminiumoxid/-hydroxid, Zirkoniumoxid/-hydroxid, Antimonoxid, Chromoxid;

- Metallcarbonate und/oder Metallhydrogencarbonate wie z.B. gefälltes Calciumcarbonat, Bariumcarbonat, Lithiumcarbonat, Strontiumcarbonat;
- 5 - Metallnitrate, Metallhalogenide;
- Metallsulfate wie z.B. Bariumsulfat, gefälltes Calciumsulfat;
- Metallsulfide wie z.B. Zinksulfid, Cadmiumsulfid, Eisensulfid, Zinnsulfid;
- Metallphosphate und/oder Metallhydrogenphosphate wie z.B. Zinkphosphat, Aluminiumphosphat, Aluminiumhydrogenphosphat, Titanphosphat, Siliziumaluminiumphosphat;
- 10 - Metaltitanate wie z.B. Bariumtitanat, Strontiumtitanat, Calciumtitanat, Nickeltitanat, Lithiumtitanat;
- Metalferrite wie z.B. Bariumferrit, Manganferrit, Nickelferrit;
- Mischoxide mit Spinell-Struktur wie z.B. Spinellgrün $(\text{Co,Ni,Zn})_2\text{TiO}_4$, Zinkeisenbraun $(\text{ZnFe}_2\text{O}_4)$;
- 15 - Synthetische Verbindungen in Hydrotalcit-Struktur;
- Zirkonate, Silikate, Aluminate, Vanadate, Chromate, Molybdate, Borate;
- Verbindungen aller genannten Stoffklassen in undotierter oder dotierter Form, einzeln oder als Mischung.
- 20 Die anorganischen Grundkörper können so ausgefällt werden, dass sie ihrerseits mit einer anorganischen "Beschichtung" versehen werden. Das Additiv (Dispergier- oder Deflockulationsmittel) legt sich dann auf die Oberfläche derartiger "Mischkörper".

WO 2005/021632

PCT/EP2004/009324

- 5 -

Unter Dispergier- oder Deflockulationsmittel ist hier eine grenzflächenaktive Substanz zu verstehen, die das Dispergieren (= Zerteilen) eines pulverförmigen Stoffes in einem flüssigen Medium erleichtert, indem die Grenzflächenspannung zwischen zwei gegensätzlich geladenen Komponenten durch Umladen der Oberfläche herabgesetzt wird. Dadurch werden beim Dispergiervorgang die vorhandenen Agglomerate zerlegt, so dass eine Re-Agglomeration (= Zusammenballung) oder Flockulation (= Zusammenlagerung) verhindert wird.

Als Dispergier- oder Deflockulationsmittel (im folgenden nur noch Dispergiermittel genannt) können sowohl ionogene als auch nichtionogene Dispergiermittel verwendet werden. Bevorzugt können folgende Stoffe eingesetzt werden: Alkalimetall- (insbesondere Na- und K-) salze oder Ammoniumsalze organischer Säuren (z.B. Salze der Poly(meth)acrylsäure), Alkalimetallsalze oder Ammoniumsalze von Acrylat- oder Methacrylatcopolymeren (mit einem bevorzugten Molekulargewicht bis zu 15000), Polyphosphate (anorganische oder organische Polyphosphate, z.B. Kaliumtetrapolyphosphat, Poly(meth)acrylatphosphate, aliphatische Polyetherphosphate), allgemein Poly(meth)acrylate, Polyether, anionisch modifizierte Polyether, Fettalkoholpolyglycolether, modifizierte Polyurethane, nichtionische, modifizierte Fettsäurederivate oder anionenaktive aliphatische Ester.

Die Zugabemenge des Dispergiermittels ist abhängig von der mittleren Teilchengröße der anorganischen Festkörper. Je feiner die anorganischen Festkörperpartikel sind, desto höher ist die Zugabemenge des Dispergiermittels. Die Zugabemenge des Dispergiermittels beträgt maximal 80 Gew.-% und liegt bevorzugt bei 0,01 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 0,01 bis 30 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt bei 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das fertige, gecoatete Produkt.

Bevorzugt wird neben dem Dispergiermittel ein zweites Additiv, nämlich ein organisches Additiv, zugegeben.

WO 2005/021632

PCT/EP2004/009324

- 6 -

Bevorzugt enthält das zweite, organische Additiv einen oder mehrere der folgenden Stoffe: Carbonsäuren, Seifen, Metallseifen, Alkohole (z.B. 1,1,1-Trimethylolpropan, Di-Trimethylolpropan, Methylpropandiol, Butyläthylpropandiol, Cyclo-Trimethylolpropan, Trimethylpropandialkylether), Pentaerythrit, Neopentylglycol, Polyalkohole (z.B. Neopentylglycolproxylate, Pentaerythritolethoxylate), Polyglycole (z.B. Polyethylenglycol), Polyethylenglycolether, organische Ester (z.B. Neopentylglycol-Dibenzoat), Silane, Siloxane, Siliconöle, organische Sulfone mit der Formel RSO_2R , organische Ketone ($\text{R}-(\text{C}=\text{O})-\text{R}$), organische Nitrile (RCN), organische Sulfoxide (R_2-SO_2), organische Sulfonsäuren (z.B. Toluolsulfonsäure), Alkali- und Ammoniumsalze organischer Sulfonsäuren (z.B. Ammoniumsalz der p-Toluolsulfonsäure), organische Amide ($\text{R}-(\text{C}=\text{O})-\text{NR}'\text{R}$ (z.B. Polyhydroxycarbonsäureamide) oder $\text{R}-(\text{S}=\text{O})-\text{ONR}'\text{R}$), organische Amine (z.B. Triethanolamin), Alkali- oder Ammoniumsalze organischer Phosphorsäureester (z.B. Alkylammoniumsalze saurer Phosphorsäureester), Fettsäureester oder Fettsäureamide.

Auch die Zugabemenge des zweiten, organischen Additivs ist abhängig von der mittleren Teilchengröße der anorganischen Festkörper. Je feiner die anorganischen Festkörperpartikel sind, desto höher ist die Zugabemenge des zweiten organischen Additivs. Die Zugabemenge des zweiten organischen Additivs liegt bevorzugt bei 0,01 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 0,01 bis 40 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt bei 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das fertige, gecoatete Produkt.

Das Dispergiernmittel und gegebenenfalls das zweite, organische Additiv können zu einer der Ausgangslösungen gegeben werden, oder das Dispergiernmittel und das zweite organische Additiv werden jeweils verschiedenen Ausgangslösungen zugegeben.

Die Fällung der anorganischen Festkörper selbst kann durch alle bekannten Verfahren, wie z.B. Fällung in einem Behälter mit Rührer, in einer Fällzelle, in einem T- oder Y-Mischer, in einem Mikroreaktor oder in einem Mikrojetreaktor

WO 2005/021632

PCT/EP2004/009324

- 7 -

(bei Normaldruck oder bei erhöhtem Druck) durchgeführt werden. Die Fällung kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden.

Normalerweise entsteht während einer Fällungsreaktion, z.B. beim Zusammengeben und (intensiven) Mischen der Ausgangslösungen, eine
5 Übersättigungsverteilung im Reaktionsraum. Dabei kommt es zur Bildung und zum Wachstum von Partikeln, die in bekannter Weise zu größeren Einheiten agglomerieren können. Durch die erfindungsgemäße Vorgehensweise wird erreicht, dass die gebildeten anorganischen Partikel in Anwesenheit mindestens eines Additivs (Dispergiermittel), bevorzugt in Anwesenheit eines
10 Dispergiermittels und eines zweiten, organischen Additivs, in situ oberflächenstabilisiert werden, wodurch die nicht gewünschte Wechselwirkung der einzelnen anorganischen Partikel unterbrochen wird. Die Geschwindigkeit der Agglomeratbildung wird deutlich herabgesetzt und ein weiteres Wachstum der Teilchen verhindert. Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden die gefällten
15 Teilchen in hervorragender Weise oberflächenstabilisiert.

In einer bevorzugten Ausführung der Erfindung wird bei der Fällung der anorganischen Festkörper als weiteres (z.B. drittes) Additiv ein Entschäumer zugegeben, um eine gegebenenfalls auftretende unerwünschte Schaumbildung zu vermeiden. Die Zugabemenge des Entschäumers ist abhängig von der Art der
20 anorganischen Festkörper und der Art und der Menge des verwendeten Dispergiermittels und gegebenenfalls des zweiten organischen Additivs. Die Zugabemenge des Entschäumers kann bis zu 10 Gew.-% betragen, in der Regel 0,001 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 3 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,001 bis 1,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt der
25 Suspension.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten gecoateten, feinteiligen, anorganischen Festkörper können nach üblicher Aufarbeitung der Fällsuspension (gemäß dem Stand der Technik) als feinputikuläre Suspension, als Slurry, als Paste oder nach Waschung (falls notwendig), Trocknung und
30 gegebenenfalls Mahlung als Pulver vorliegen. Es ist auch möglich, das Pulver

WO 2005/021632

PCT/EP2004/009324

- 8 -

nach der Trocknung bei Temperaturen von bis zu 1500 °C unter oxidierender oder reduzierender Atmosphäre zu behandeln. Anschließend kann das so behandelte Produkt eine Mahlung unterworfen werden.

5 "Normalerweise" haben die gecoateten, feinteiligen, anorganischen Festkörper eine mittlere Korngröße d_{50} von 0,1 µm bis 50 µm, bevorzugt von 0,1 bis 10 µm, besonders bevorzugt von 0,2 µm bis 5 µm und ganz besonders bevorzugt von 0,2 bis 3 µm.

10 Je nach Einstellen der Fällparameter (wie Konzentration der Ausgangslösung(en), Dosiergeschwindigkeit, Rührintensität, Temperatur, Druck, pH-Wert, Verweilzeit) lassen sich die anorganischen Festkörper auch als gecoatete Nanopartikel herstellen, die sich in den genannten Formen für eine Vielzahl von Anwendungen bereitstellen lassen. Um zu möglichst kleinen Partikelgrößen zu gelangen, wird z.B. eine tendenziell kleine Konzentration der Ausgangslösung(en), eine geringe Verweilzeit und eine niedrige Temperatur
15 gewählt. Die erhaltenen Teilchen können kristallin oder amorph sein. Bevorzugt liegt die Partikelgröße (Primärpartikelgröße, Kristallitgröße) der nanoskalinen, gecoateten, feinteiligen, anorganischen Festkörper bei < 200 nm, besonders bevorzugt bei 1 bis 120 nm und ganz besonders bevorzugt bei 1 bis 80 nm (Kristallite gemessen mittels Transmissionselektronenmikroskopie).

20 In Summe beträgt die maximale Zugabemenge der Additive (Dispergiemittel und evtl. zweites, organisches Additiv, evtl. weitere Additive) bis zu 80 Gew.-%, bezogen auf das fertig gecoatete Produkt. Eine Additivgesamtzugabemenge im Bereich von bis 80 Gew.-% ist für den Fall bevorzugt, dass die anorganischen Festkörper Nanopartikel sind, d.h. die Kristallitgröße maximal 200 nm beträgt.
25 Ganz besonders bevorzugt ist im Falle von Nanopartikeln eine Additivgesamtzugabemenge im Bereich von 1 bis 40 Gew.-%.

Die Nanopartikel von anorganischen Festkörpern weisen gegenüber anorganischen Festkörpern mit einer herkömmlichen Partikelgröße zum Teil stark veränderte und neue (gewünschte) Eigenschaften auf. Dabei ist es erforderlich,

WO 2005/021632

PCT/EP2004/009324

- 9 -

dass die einzelnen Partikel nicht in agglomerierter Form vorliegen und sich bei der Weiterverarbeitung in diversen Anwendungsgebieten optimal verteilen. Dies wird mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erreicht.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, dass die erhältlichen gecoateten, feinteiligen, anorganischen Festkörper in Form eines Pulvers eine hervorragende Fließfähigkeit besitzen und sich pneumatisch sehr gut fördern lassen. Aufgrund dieser Eigenschaften lassen sie sich für die Zugabe in Polymerschmelzen, Lacke und Farben und sonstigen Produkten hervorragend dosieren. Sollen die gecoateten, feinteiligen, anorganischen Festkörper wiederum als Suspension oder Slurry weiterverarbeitet werden, so lassen sie sich ohne großen Dispergieraufwand zu wässrigen und auch nichtwässrigen (auf Lösungsmittel basierenden) "flüssigen" Dispersionen mit einem hohem Feststoffgehalt, z.B. 10 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 75 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 40 bis 70 Gew.-%, verarbeiten. Bei gewissen Anwendungen (z.B. der Einarbeitung in Lacke und Farben) ist insbesondere eine sehr hohe Feststoffkonzentration gewünscht, wie z.B. ein Feststoffgehalt von 50 bis 80 Gew.-% oder gar 60 bis 80 Gew.-%. Solche Konzentrationen sind ohne weiteres einstellbar. Zudem wurde festgestellt, dass solche Suspensionen eine große Lagerstabilität aufweisen, bzw. sich im Falle eines Feststoffabsetzens sehr leicht re-dispergieren lassen. Es findet also keine Agglomeration der Partikel statt.

Sollte bei der Herstellung einer solchen Suspension (Dispergierung in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel) eine unerwünschte Schaumbildung auftreten, so kann auch in diesem Verfahrensschritt durch die Zugabe eines Entschäumers die Schaumbildung unterbunden werden. Die Zugabemenge des Entschäumers ist abhängig von der Art der anorganischen Festkörper und der Art und der Menge des verwendeten Dispergiermittels und evtl. des zweiten, organischen Additivs. Die Zugabemenge kann bis zu 10 Gew.-% betragen, liegt aber in der Regel unter 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt der Suspension.

WO 2005/021632

PCT/EP2004/009324

- 10 -

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten gecoateten, feinteiligen, anorganischen Festkörper können z.B. in Kunststoffen, besonders bei der Polymerherstellung (z.B. thermoplastische oder duroplastische Polymere), in Lacken, Farben (z.B. Druckfarben oder Pulverlackbeschichtungen),
5 Fasern, Papier (z.B. Laminatpapier), Klebstoffen, Keramik (z.B. Elektro- und Magnetkeramik), Emaille, Adsorptionsmittel, Ionenaustauschern, Schleif- und Poliermitteln, Kühlschmierstoffen und Kühlschmierstoffkonzentraten, Feuerfestprodukten, Hartbetonstoffen, medizinische Erzeugnissen (Sonnenschutzmittel), Kosmetika (z.B. Puder, Salben, Zahnpasta), bei der
10 Katalyse, in der Elektronik und Nanoelektronik, Optoelektronik, Nanophotonik, Batterien und Brennstoffzellen verwendet werden.

WO 2005/021632

PCT/EP2004/009324

- 11 -

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von feinteiligen, anorganischen Festkörpern durch Fällung der feinteiligen anorganischen Festkörper aus Lösung, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche der anorganischen Festkörperpartikel mit mindestens einem Additiv belegt (gecoatet) wird, wobei das oder die Additiv(e) ein Dispergiermittel oder Deflockulationsmittel enthält, wobei der Anteil des oder der Additiv(e) insgesamt maximal 80 Gew.-% der gecoateten Festkörper beträgt, und wobei das oder die Additiv(e) zu der oder zu den Ausgangslösungen gegeben wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Additive insgesamt maximal 40 Gew.-% beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Additive insgesamt maximal 30 Gew.-% beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Fällung durch Zusammengeben von mindestens zwei Ausgangslösungen oder durch Gaseinleitung in eine Ausgangslösung oder durch eine Hydrothermalbehandlung einer Ausgangslösung durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als feinteilige, anorganische Festkörper Vertreter aus folgenden Stoffgruppen eingesetzt werden:
Metalloxide und/oder Metallhydroxide wie z.B. Titandioxid, Titanoxyhydrat, Zinkoxid/-hydroxid, Eisenoxide/-hydroxide, Magnesiumoxid/-hydroxid, Siliziumdioxid/-hydroxid, Aluminiumoxid/-hydroxid, Zirkoniumoxid/-hydroxid; Metallcarbonate und/oder Metallhydrogencarbonate wie z.B. gefälltes Calciumcarbonat, Bariumcarbonat, Lithiumcarbonat, Strontiumcarbonat; Metallsulfate wie z.B. Bariumsulfat, gefälltes Calciumsulfat; Metallsulfide wie z.B. Zinksulfid, Cadmiumsulfid, Eisensulfid, Zinnsulfid; Metallphosphate und/oder Metallhydrogenphosphate wie z.B. Zinkphosphat,

WO 2005/021632

PCT/EP2004/009324

- 12 -

- Aluminiumphosphat, Aluminiumhydrogenphosphat, Titanphosphat,
Siliziumaluminiumphosphat;
Metalltitanate wie z.B. Bariumtitanat, Strontiumtitanat, Calciumtitanat;
Synthetische Verbindungen in Hydrotalcit-Struktur;
- 5 Zirkonate, Silikate, Aluminate, Vanadate;
Verbindungen aller genannten Stoffklassen in undotierter oder dotierter Form,
einzeln oder als Mischung.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass
als feinteilige, anorganische Festkörper Vertreter aus folgenden Stoffen und
10 Stoffgruppen eingesetzt werden: Antimonoxid, Chromoxid, Metallnitrate,
Metallhalogenide, Nickeltitanat, Lithiumtitanat, Metallferrite wie z.B.
Bariumferrit, Manganferrit, Nickelferrit; Mischoxide mit Spinell-Struktur wie
z.B. Spinellgrün $(\text{Co,Ni,Zn})_2\text{TiO}_4$, Zinkeisenbraun $(\text{ZnFe}_2\text{O}_4)$; Molybdate,
Borate; Verbindungen aller genannten Stoffe und Stoffklassen in undotierter
15 oder dotierter Form, einzeln oder als Mischung.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass
das Dispergier- oder Deflockulationsmittel einen oder mehrere der folgenden
Stoffe enthält: Alkalimetallsalze oder Ammoniumsalze organischer Säuren
(z.B. Salze der Poly(meth)acrylsäure), Alkalimetallsalze oder Ammoniumsalze
20 von Acrylat- oder Methacrylatcopolymeren, Polyphosphate (anorganische
oder organische Polyphosphate, Kaliumtetrapolyphosphat,
Poly(meth)acrylatphosphate, aliphatische Polyetherphosphate), allgemein
Poly(meth)acrylate, Polyether, anionisch modifizierte Polyether, Fettalkohol-
polyglycolether, modifizierte Polyurethane, nichtionische, modifizierte Fett-
25 säurederivate oder anionenaktive aliphatische Ester.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass
die Zugabemenge des Dispergier- oder Deflockulationsmittels bei 0,01 bis 40
Gew.-%, bezogen auf das fertige gecoatete Produkt, liegt.

WO 2005/021632

PCT/EP2004/009324

- 13 -

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabemenge des Dispergier- oder Deflockulationsmittels bei 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das fertige gecoatete Produkt, liegt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass
5 ein zweites Additiv, nämlich ein organisches Additiv, zugesetzt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das zweite, organische Additiv einen oder mehrere der folgenden Stoffe enthält: Carbon-
säuren, Seifen, Metaliseifen, Alkohole (z.B. 1,1,1-Trimethylolpropan, Di-
Trimethylolpropan, Methylpropandiol, Butylethylpropandiol, Cyclo-
10 Trimethylolpropan, Trimethylpropandialkylether), Pentaerythrit, Neopentyl-
glycol, Polyalkohole (z.B. Neopenthyglycolproxylate, Pentaerythritoleth-
oxylate), Polyglycole (z.B. Polyethylenglycol), Polyethylenglycolether,
organische Ester (z.B. Neopentylglycol-Dibenzoat), Silane, Siloxane, Silicon-
öle, organische Sulfone mit der Formel RSO_2R , organische Ketone ($\text{R}-(\text{C}=\text{O})-$
15 R), organische Nitrile (RCN), organische Sulfoxide (R_2-SO_2), organische
Sulfonsäuren (z.B. Toluolsulfonsäure), Alkali- und Ammoniumsalze
organischer Sulfonsäuren (z.B. Ammoniumsalz der p-Toluolsulfonsäure),
organische Amide ($\text{R}-(\text{C}=\text{O})-\text{NR}'\text{R}$ (z.B. Polyhydroxycarbonsäureamide) oder
 $\text{R}-(\text{S}=\text{O})-\text{ONR}'\text{R}$), organische Amine (z.B. Triethanolamin), Alkali- oder
20 Ammoniumsalze organischer Phosphorsäureester (z.B. Alkylammonium-
salze saurer Phosphorsäureester), Fettsäureester oder Fettsäureamide.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet,
dass die Zugabemenge des zweiten, organischen Additivs bei 0,01 bis 60
Gew.-%, bezogen auf das fertige gecoatete Produkt, liegt.
- 25 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die
Zugabemenge des zweiten, organischen Additivs bei 0,01 bis 40 Gew.-%,
bezogen auf das fertige gecoatete Produkt, liegt.

WO 2005/021632

PCT/EP2004/009324

- 14 -

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die
Zugabemenge des zweiten, organischen Additivs bei 0,1 bis 20 Gew.-%,
bezogen auf das fertige gecoatete Produkt, liegt.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass
5 bei der Fällung der anorganischen Festkörper als weiteres Additiv ein
Entschäumer zugegeben wird.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe-
menge des Entschäumers bis zu 10 Gew.-% beträgt.
17. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe-
10 menge des Entschäumers 0,01 bis 5 Gew.-% beträgt.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass
die gecoateten, feinteiligen, anorganischen Festkörper eine mittlere
Korngröße d_{50} von 0,1 bis 50 μm aufweisen.
19. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die gecoateten,
15 feinteiligen, anorganischen Festkörper eine mittlere Korngröße d_{50} von 0,1 bis
10 μm aufweisen.
20. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die gecoateten,
feinteiligen, anorganischen Festkörper eine mittlere Korngröße d_{50} von 0,2 bis
5 μm aufweisen.
- 20 21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass
die gecoateten, feinteiligen, anorganischen Festkörper eine mittlere
Kristallitgröße von < 200 nm aufweisen.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass
25 die gecoateten, feinteiligen, anorganischen Festkörper eine mittlere
Kristallitgröße von 1 bis 120 nm aufweisen.

WO 2005/021632

PCT/EP2004/009324

- 15 -

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die gecoateten, feinteiligen, anorganischen Festkörper eine mittlere Kristallitgröße von 1 bis 80 nm aufweisen.
24. Verwendung der nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 23
5 hergestellten gecoateten, feinteiligen, anorganischen Festkörpern als Additiv in Kunststoffen, in der Polymerherstellung, in Lacken und Farben, in der Papierherstellung, in keramischen, medizinischen und kosmetischen Produkten, sowie in der Katalyse.
25. Verwendung der nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 23
10 hergestellten gecoateten, feinteiligen, anorganischen Festkörpern in der Elektronik, Nanoelektronik, Optoelektronik, Nanophotonik, in Batterien und Brennstoffzellen.
26. Verwendung der nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 23
15 hergestellten gecoateten, feinteiligen, anorganischen Festkörpern zur Herstellung einer Suspension oder Slurry mit einem Feststoffgehalt von 10 bis 80 Gew.-%, wobei die Suspension auf Wasser oder auf einem nichtwässrigen Lösungsmittel basieren kann.
27. Verwendung nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass der Feststoffgehalt 20 bis 75 Gew.-% beträgt.
- 20 28. Verwendung nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass der Feststoffgehalt 40 bis 70 Gew.-% beträgt.
29. Verwendung nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass der Feststoffgehalt 50 bis 80 Gew.-% beträgt.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.